

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09293490 A

(43) Date of publication of application: 11.11.97

(51) Int. Cl

H01M 2/12
H01M 2/02
H01M 2/04
H01M 4/02
H01M 4/58

(21) Application number: 08105904

(22) Date of filing: 25.04.96

(71) Applicant: SEIKO INSTR KK

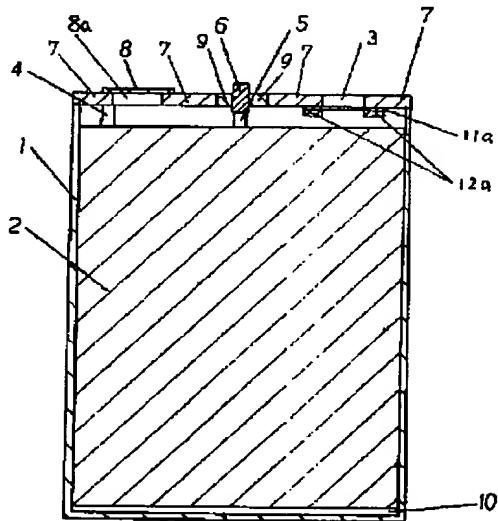
(72) Inventor: WATANABE SHUNJI
SAKAI TSUGIO
TAWARA KENSUKE
SENDA HIROSHI
ONODERA HIDEHARU

**(54) SEALED BATTERY AND MANUFACTURE
THEREOF**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a safe mechanism having air-tightness and high reliability at a reduced cost by welding and closing a through hole formed on a battery cover by the use of a metal thin plate and a metal plate having a through hole the same in shape as the above-described through hole, and fusing a specific resin to the metal thin plate.

SOLUTION: A through hole 3 formed on a battery cover 7 is closed by seam-welding a metal thin plate 11a made of nickel foil and stainless metal plates 12a having a through hole the same in shape as the through hole 3. A polyethylene maleate resin 15 is pressed against the battery cover 7 heated up to 200°C from inward of a battery, to be fused to the metal thin plate 11a and cut in conformity of the shape. Thereafter, the battery cover 7 is heated up to 200°C, thereby strengthening the fusion. Subsequently, in order to examine air-tightness of the fusion and welding between the metal thin plate 11a and the polyethylene maleate resin 15, a pressure test is conducted from outward of the battery via a rubber plate, thus confirming the airtightness. Consequently, it is possible to provide a safe mechanism having high reliability and being excellent in view of a cost.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-293490

(43)公開日 平成9年(1997)11月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 2/12	101		H 01 M 2/12	101
2/02			2/02	F
2/04			2/04	F
4/02			4/02	D
4/58			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全12頁)

(21)出願番号 特願平8-105904

(22)出願日 平成8年(1996)4月25日

(71)出願人 000002325

セイコーインスツルメンツ株式会社

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地

(72)発明者 渡邊 俊二

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコー電子工業株式会社内

(72)発明者 酒井 次夫

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコー電子工業株式会社内

(72)発明者 田原 謙介

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコー電子工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 林 敬之助

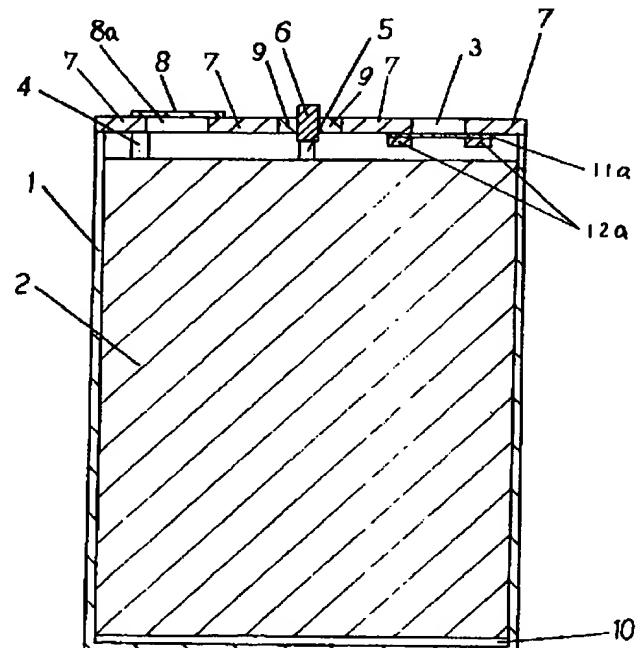
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密閉電池およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 リチウムを吸収放出可能な物質を活物質とするエネルギー密度の高い非水電解質二次電池の、安全性確保のためおよび電池特性維持のため、安全機構の薄肉部およびその溶接部の信頼性を向上する。

【解決手段】 密閉電池の内圧上昇による破裂時にガス抜き孔となる貫通孔と貫通孔を金属薄板をレーザ溶接して閉塞する安全機構を設け、さらに金属薄板の少なくとも片面に樹脂層を設けた。金属薄板のピンホールからの水分侵入を防止できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電池容器に電池蓋が溶接またはかしめ等の方法により密閉されている密閉電池の電池蓋または電池容器に少なくとも1個の第1の貫通孔を設け、前記第1の貫通孔を金属薄板で閉塞して電池内圧で破断する安全機構を持たせた密閉電池において、前記金属薄板の少なくとも片面に樹脂層を設けたことを特徴とする密閉電池。

【請求項2】 前記金属薄板の少なくとも片面に樹脂層を設けた安全機構を持たせた密閉電池において、前記金属薄板の固定方式が、前記第1の貫通孔を前記金属薄板で閉塞し、大きさが前記金属薄板より大きくなり、少なくとも1個の第2の貫通孔を有する金属板を前記金属薄板上に重ねて、電池蓋または電池容器にシーム溶接したことを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【請求項3】 前記第2の貫通孔を有する金属板の厚さが、前記金属薄板の厚さより薄くないことを特徴とする請求項1または2記載の密閉電池。

【請求項4】 前記金属薄板の少なくとも片面に樹脂層を設けた安全機構を持たせた密閉電池において、前記金属薄板がエッチングによる薄肉部を有する構造で、前記第1の貫通孔を前記金属薄板で閉塞し、電池蓋または電池容器にシーム溶接したことを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【請求項5】 前記金属薄板の少なくとも片面に樹脂層を設けた安全機構を持たせた密閉電池において、前記金属薄板が少なくとも1枚は単数もしくは複数の孔を有する2枚以上の金属板を張り合わせた多層構造で、前記第1の貫通孔を前記金属薄板で閉塞し、電池蓋または電池容器にシーム溶接したことを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【請求項6】 前記金属薄板を構成する金属板の張り合わせ方法が熱圧着法であることを特徴とする請求項5記載の密閉電池。

【請求項7】 前記樹脂層がフィルム状の樹脂を接着することにより形成されたことを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【請求項8】 前記フィルム状の樹脂が、不飽和カルボン酸を含有するポリオレフィン樹脂または金属との接着性を有するフッ素樹脂で、熱融着により前記金属薄板の少なくとも片方の面に形成されていることを特徴とする請求項7記載の密閉電池。

【請求項9】 前記フィルム状の樹脂層が前記金属薄板の密閉電池の内部となる面に形成されていることを特徴とする請求項7または8記載の密閉電池。

【請求項10】 前記フィルム状の樹脂層の形成において、前記フィルム状樹脂がテープ状で供給リールと巻き取りリール間で橋渡しされる工程と前記金属薄板をシーム溶接した電池蓋または電池容器を加熱する工程と前記加熱

された金属薄板をシーム溶接した電池蓋または電池容器を前記橋渡しされたフィルム状樹脂に押しつける工程と、を有することを特徴とする請求項7、8または9記載の密閉電池の製造方法。

【請求項11】 電池容器に電池蓋が溶接またはかしめ等の方法により密閉されている密閉電池の電池蓋または電池容器に少なくとも1個の第1の貫通孔を設け、前記第1の貫通孔を金属薄板で閉塞し、さらに前記金属薄板の密閉電池の内部となる面にフィルム状の樹脂層を設けて電池内圧で破断する安全機構の評価において前記金属薄板の密閉電池の外部となる面よりガス圧を加える工程と前記金属薄板の密閉電池の内部となる面とフィルム状の樹脂層の間の気泡成長の有無を調べる工程とを有することを特徴とする請求項7、8または9記載の密閉電池の製造方法。

【請求項12】 前記樹脂層が、樹脂を溶解した液体または、接着剤を塗布することにより形成されたことを特徴とする請求項1記載の密閉電池。

【請求項13】 前記密閉電池の活物質として、正極は少なくともリチウム含有酸化物を含み、負極は炭素質材料、遷移金属酸化物、カルコゲン化合物、 $L_{1-x}S_iO_x$ 、 $L_{1-x}Si_xTi_xO_x$ 、 $L_{1-x}Si_xSn_xO_x$ ($0 < x, 0 \leq y < 1, 0 < z$) 等のシリコン含有酸化物の少なくともひとつを含むことを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、12のいずれか一項記載の密閉電池。

【請求項14】 貫通孔(3)を有する電池蓋(7)と、

前記電池蓋(7)の電池容器内側の面に、前記貫通孔(3)を覆い少なくとも一方の面に樹脂層(15)を有する金属薄板(11a)を有する密閉電池。

【請求項15】 前記樹脂層(15)を有する金属薄板(11a)の電池容器内側の面に、貫通孔を有する金属板(12a)を有する密閉電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、防爆型の密閉電池に関するものであり、電池の種類は1次電池、2次電池に関わりなく応用できる。特に、リチウムを吸収放出可能な物質を活物質とする正極及び負極と、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いるエネルギー密度の高い、非水電解質二次電池において有効である。

【0002】

【従来の技術】 リチウム金属またはリチウムを吸収放出可能な物質を活物質とし、電解液に非水電解質を使用した非水電解質電池は、高容量、高電圧、高エネルギー密度に優れているため、さまざまな携帯機器に利用されている。

【0003】 しかし、他の電池に比べエネルギー密度が高いため、防爆に対し十分な安全対策が必要となる。従

来、特許出願公告平5-76740号に示されるように、電池内部の圧力が20~30kg/cm²で安全弁が破断し、防爆機能を持たせることが行われていた。20~30kg/cm²の破断圧力は破断の衝撃から考えて妥当な値と考えられる。しかしながら、この値は破断の衝撃から検討された値であり、電池内部の圧力上昇による電池ケースの形状変化を考慮して設定された値ではない。

【0004】携帯機器の小型化が進むと使用する電池も小型化が要求される。それにともない機器に占める電池のスペースを有効に活用するため電池形状は筒型から角形が要求されるようになってきている。従来の破断圧力は、特許出願公告平5-76740号の実施例から考えても圧力による変形の少ない筒型電池を用いて検討されたと思われる。電池内部の圧力上昇による電池ケースの形状変化を考慮すると破断圧力は20kg/cm²以下が好ましい。しかも、落下等の衝撃に対する機械的強度も要求される。従来、これらの安全性と機械的強度の両特性を兼ね備え、コスト的にも優れた安全機構を作製することは困難であった。

【0005】さらに、防爆機構は高信頼性が要求される。特に、破断圧力が設計どおりになることおよび、電池の気密性が保たれることは重要なポイントであった。従来、これらの事項の信頼性を向上させる努力が行われていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】携帯機器の小型化が進むと使用する電池も小型化が要求される。それにともない機器に占める電池のスペースを有効に活用するため電池形状は筒型から角形が要求されるようになってきている。角形電池はそれを使用する機器に対して余分な隙間はできる限り少なく密着するように設置されている。そのため、電池ケースの内部圧力による変形は機器に損傷を与えることになる。

【0007】筒型電池は主に円筒の内壁で電池内部の圧力を受けとめるため、電池ケースの変形は少ない。それに対し、角形電池は主に電池側面となる四平面で圧力を受けるため、それぞれの平面、特に面積の大きな平面は変形しやすい。すなわち、この変形を考慮して、安全弁の破断圧力を決定する必要がある。

【0008】図2に板厚0.3mmのステンレス(SUS304)で作製した電池ケース(サイズ幅30×厚さ6×高さ50mm)の内部圧力に対する膨らみ(30×50mmの面の片側)を示した。実験は図1に示した電池の貫通孔3がなく電解液注入孔8aを電解液注入孔蓋8で閉塞していないものを用いた。電解液注入孔8aより窒素ガスを導入し、所定の圧力で1分間保持した後、圧力を解放し電池ケースの膨らみをマイクロメーターで測定した。測定の繰り返し数は各圧力3個づつとした。機器に損傷を与えない圧力としては片側2mmの膨らみ

が限界である。板厚0.3mmのステンレス(SUS304)の場合破断圧力は、図2のグラフより20kg/cm²以下(好ましくは15kg/cm²前後)にしなければならない。同様の実験を鉄(SPC-E)およびアルミニウム(3003)ケースで行った。その結果、ステンレス同等の強度を持たせるには、鉄の場合0.4mmアルミニウムの場合0.4から0.6mmの板厚が必要であることがわかった。

【0009】20kg/cm²以下の破断圧力を実現するには電池蓋または電池容器に薄肉部を設ける必要がある。薄肉部をもつとも設置し易い電池蓋に設ける場合が多い。その場合幅30×厚さ6×高さ50mm程度の大きさの電池では、薄肉部の面積を10から25mm²程度しかとることができない。実験の結果、薄肉部の厚さはステンレスの場合10μm以下、ニッケルの場合15μm以下にしなければならない。

【0010】従来、薄肉部を設ける方法としては、以下のようない方法があった。

(1)ステンレスやニッケル等の金属薄板(10から20μm程度)を、電池の貫通孔3に溶接または接着する。

(2)ステンレスやニッケル等の金属薄板(30から100μm程度)にエッチングやプレス等で局所的に10から20μm程度の薄肉部を設けたものを、電池の貫通孔3に溶接または接着する。

(3)貫通孔を有するステンレスやニッケル等の金属薄板(30から100μm程度)と10から20μm程度のステンレスやニッケル等の金属薄板を熱圧着することにより局部的に薄肉部を設けたものを、電池の貫通孔3に溶接または接着する。

【0011】これらの方法は、薄肉部を設けた防爆機構とするもので、基本的な概念はすべて同じである。

(2)、(3)は薄肉部周辺を厚くすることにより溶接や接着を容易にしたものである。これらの薄肉部を設けた防爆機構には以下のようない課題があった。

(1)10から15μm程度の金属薄板のピンホールを皆無にすることは不可能である。

(2)溶接または接着の欠陥を皆無にすることは不可能である。特に、リチウムを吸収放出可能な物質を活物質とする正極及び負極と、リチウムイオン導電性の非水電解質を用いるエネルギー密度の高い、非水電解質二次電池においては、安全性確保のため(1)、(2)の要因のため破断圧力が変化してはならない。また、ピンホールや溶接または接着の欠陥から電池内部に水分が侵入すると電池特性の劣化が起こる。電池の歩留まり向上のためには薄肉部およびその溶接または接着の信頼性を向上しなければならないという課題があった。

【0012】

【課題を解決するための手段】電池容器に電池蓋が溶接またはかしめ等の方法により密閉されている密閉電池の

電池蓋または電池容器に少なくとも1個の第1の貫通孔を設け、前記第1の貫通孔を金属薄板で閉塞して電池内圧で破断する安全機構を持たせた密閉電池において、前記金属薄板の少なくとも片面に樹脂層を設けた。

【0013】樹脂層の形成方法としては

(1) フィルム状の樹脂を接着剤または、熱融着により接着する、(2) 液体シール剤、樹脂を溶解した液体または、接着剤を塗布し乾燥することにより成膜する、がある。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明は、第1の貫通孔を金属薄板で閉塞してなる安全機構の信頼性を上げるため、さらに樹脂層を設けたものである。いかに、樹脂層が必要かについて述べる。

【0015】はじめに、第1の貫通孔を金属薄板で閉塞する方法と、その問題点を実施したデータをもとに説明する。

「金属薄板の溶接」図3は金属薄板11aに金属薄板11aより一回り小さい金属板12aを重ねて電池蓋7にシーム溶接する場合の例である。レーザ溶接箇所としては図3に示したように、溶接箇所13(金属板12外周と貫通孔との間)または溶接箇所14(金属板12外周部)を溶接する場合がある。溶接箇所13を溶接する場合は150μmの金属板12a、10μmの金属薄板11a、電池蓋7を上から同時に溶接するため、発生する熱量が多く、電池容器の変形が生じる。一方、溶接箇所14を溶接する場合は150μmの金属板12a、10μmの金属薄板11aの端部(外周部)を溶接するため比較的低いエネルギーで溶接ができる。ただし、150μmの金属板12a、10μmの金属薄板11aの位置合わせを正確に行う必要がある。

【0016】位置合わせを正確に行った場合でも、レーザ溶接時の衝撃や材料の熱膨張で位置がずれることがある。その場合は、抵抗溶接やレーザのスポット溶接で数点仮止めしてから、本溶接を行えば良い。このような溶接をすれば溶接の信頼性は格段に向上升する。しかし、10μmの金属薄板11aの供給と位置出しが非常に困難である。そこで、10μmの金属薄板11bをテープ状にリールで供給することを考案した。

【0017】溶接箇所13を溶接する場合は、溶接後テープを切断すれば良い。たとえば、電池蓋7に溶接する場合は図4の点線の部分を切断すれば良い。溶接箇所14を溶接する場合は、図5に示すように溶接時に金属板12aからはみでた金属薄板11bが十分薄く、溶解するため、電池蓋7への溶接と切断が同時にできる。

【0018】この場合テープ状の金属薄板11bは金属板12aより十分に大きいためレーザ溶接時の位置ずれを気にしなくともよいため、金属板12aだけをずれ防止機構を施した押さえ治具で固定した状態でレーザ溶接すればよい。押さえ治具を用いない場合は抵抗溶接やレ

ーザのスポット溶接で数点仮止めしてから、レーザによるシーム溶接を行えば良い。

【0019】一般に厚い材料の上に薄い材料を重ねてレーザにより溶接する重ね溶接において、薄い方の材料の板厚の下限はステンレスの場合30μm程度である。溶接の安定性を考慮すると50μm以上必要である。重ね合わせ溶接では薄い方の板厚が薄いほど溶接は困難になる。材料どうしに隙間があると、薄い材料では溶接時の熱の逃げ場がなく、ほぼ瞬間に材料が溶解し穴が開く。また、初期的に材料どうしに隙間がない場合でも、薄い材料は強度が弱いため、溶接時の衝撃や溶けた金属の表面張力により変形し、隙間ができ溶接が失敗することがある。

【0020】そこで本発明においては、薄い材料の上に更に板状の材料を重ねることを行った。それにより、薄い材料の変形を押さえ、熱を放熱することができる。また、図3の溶接箇所14の部分をレーザによりシーム溶接すれば、薄い材料の上に何もない部分は、溶接時の熱の逃げ場がなく切れる事になる。この現象を利用する

20 と図4に示したように、薄い材料の溶接と切断が同時に行える。

【0021】この方法で金属薄板を溶接し、貫通孔を閉塞して電池内圧で破断する安全機構とすれば、エッチングやプレス等で局所的に薄肉部を設けた金属板を用いるより、破断圧のばらつきは格段に減少する。この方法での問題点は、電池蓋7と金属板12aに挟まれた金属薄板11bの溶接状態が外観からチェックできないことである。

【0022】次に、具体的な例について示す。
30 「樹脂層を形成しない安全機構」電池蓋7に開いた面積11.15mm²の貫通孔3を、10μmのニッケル箔である金属薄板11aと面積11.15mm²の貫通孔の開いた150μmのステンレス製の金属板12aをレーザで電池内側なる方向からシーム溶接することで閉塞した。溶接箇所は、図3の溶接箇所14の位置を溶接した。

【0023】電池蓋7に設けた金属薄板11aと溶接の気密性を調べるため、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、金属板12a側より金属薄板11aに圧力をかけた。圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め、気泡の発生の有無を調べた。

【0024】気泡の発生を調べた中から、気泡の発生の度合いの違うものを選別し、さらに気密性を詳しく調べるために、ヘリウムディテクターを用いたリークテストを行った。電池蓋7と電極や電解液の入っていないステンレス製外装缶1(サイズは幅30×厚さ6×高さ50mm)をレーザによりシーム溶接した。さらに、電解液注入孔8aは、150μmのステンレス製の電解液注入孔蓋8をレーザでシーム溶接し密閉した。この密閉した電池缶を5kg/cm²のヘリウムを充填した容器に16

時間放置した。金属薄板にピンホールや溶接または接着の欠陥があるとそこから電池内部にヘリウムが侵入する。その電池缶についてヘリウムディテクターを用いたリークテストを行うと気密性の目安となるリークレートが測定できる。

【0025】リークテストの終わった電池缶の電解液注入孔蓋8を取り外しそこから、非水溶媒である電解液を8mL (水分の分析値5ppm) を注入し、再び150*

樹脂層のない安全機構の気密性評価

No.	各窒素圧での気泡発生の有無			リークレート ml/sec	加速劣化後の水分 ppm
	4kg/cm ²	5kg/cm ²	6kg/cm ²		
1	有	—	—	6×10^{-2}	10000以上
2	無	有	—	7×10^{-4}	10000以上
3	無	無	有	2×10^{-5}	355
4	無	無	無	3×10^{-6}	38
5	無	無	無	2×10^{-7}	16
6	無	無	無	2×10^{-8}	5
7	無	無	無	2×10^{-8}	5

No.7は安全機構無し

非水溶媒を用いたリチウム電池では水分が50ppmになると電池特性が大幅に劣化する。結果より、加速劣化後で水分量が変化しないのはリークレート10のマイナス8乗cc/secの安全機構のない7番と安全機構のある6番であった。圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め、気泡の発生のなかった4、5番では、16から38ppmの水分増加があり、数年の使用で電池特性が劣化することが予想できる。1、2、3番についてはそれ以上速く劣化するものと考えられる。よって、ヘリウムディテクターを用いたリークテストを行わなければ、良品を選別できない。

【0027】「樹脂層を形成した安全機構」同様に、電池蓋7に開いた面積11.15mm²の貫通孔3を、10μmのニッケル箔である金属薄板11aと面積11.15mm²の貫通孔の開いた150μmのステンレス製の金属板12aをレーザで電池内側なる方向からシーム溶接することで閉塞した。溶接箇所は、図3の溶接箇所14の位置を溶接した。

【0028】電池蓋7に設けた金属薄板11aと溶接の気密性を調べるため、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、金属板12a側より金属薄板11aに圧力をかけた。圧力をかけた状態で水中に電

※40

樹脂層のある安全機構の気密性評価

No.	各窒素圧での気泡発生の有無			リークレート ml/sec	加速劣化後の水分 ppm
	4kg/cm ²	5kg/cm ²	6kg/cm ²		
8	有	—	—	6×10^{-2}	10000以上
9	無	有	—	7×10^{-4}	521
10	無	無	有	2×10^{-5}	15
11	無	無	無	2×10^{-8}	6
12	無	無	無	2×10^{-8}	5
13	無	無	無	2×10^{-8}	5

結果より、圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め、気泡の発生のなかった11、12、13番のリークレー

★トが10のマイナス8乗cc/sec台となり水分増加がなくなることがわかった。よって、安全機構に樹脂層

を形成することによって、ヘリウムディテクターを用いたリークテストを行わなくとも、圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め気泡の発生の有無を調べるという簡便なテストで良品を選別できることがわかった。

【0032】樹脂層は金属薄板のピンホールや溶接または接着の欠陥を補う目的で形成した。ピンホールや溶接または接着の欠陥があると、金属薄板の破断圧が設計値と違ったり、電池内の気密が保たれず内部に酸素や水分が侵入し、電池特性を劣化することになる。以下、樹脂層を設けることについての効果について記す。

【0033】(1) 破断圧を変化させない
例えば、 $50\mu\text{m}$ のマレイン酸変性ポリエチレン樹脂を熱融着で、面積 10mm^2 の貫通孔に張った場合 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ のガス圧で破断する。破断圧力は圧力を受ける面積により決まるため、 $50\mu\text{m}$ のマレイン酸変性ポリエチレン樹脂を面積 1mm^2 の貫通孔に張った場合は $20\text{kg}/\text{cm}^2$ で破断する。すなわち、 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ で破断する金属薄板に $50\mu\text{m}$ のマレイン酸変性ポリエチレン樹脂層を形成した場合、金属薄板に面積が 1mm^2 までのピンホールがあつても破断圧に影響がないことになる。実際には、電池蓋7に設けた金属薄板11aと溶接の気密性を調べるため、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、金属板12a側より金属薄板11aに圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め、気泡の発生の有無を調べる等の簡便な評価を行つてから樹脂層を形成することになる。この評価で検出できないピンホール等の欠陥は大きくとも数十 μm 程度であると考えられるため、 $50\mu\text{m}$ のマレイン酸変性ポリエチレン樹脂層で十分塞ぐことができる。

【0034】金属薄板に $50\mu\text{m}$ のマレイン酸変性ポリエチレン樹脂層を形成する場合、金属薄板の電池の内側となる面(圧力を受ける側)に形成す方がよい。外側に形成すると、金属薄板のピンホールや溶接または接着の欠陥からガスが侵入し、金属薄板と樹脂層の間に気泡ができ破断圧が変化することがある。

【0035】(2) 気密を保持する

安全機構の気密の評価はヘリウムディテクターを用いたリークテストが最も確実である。しかし、完全に電池を組み立てた後でなければテストできないことと、評価に時間がかかることから、量産電池の評価方法としては適当ではない。

【0036】簡便な評価方法である、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、金属板12a側より金属薄板11aに $6\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め、気泡の発生の有無を調べる方法では、ヘリウムディテクター程の精度は期待できず、 10 のマイナス 6 乗 cc/sec 以下のリークレートの欠陥は検出できない。この検出できない 10 のマイナス 6 、 7 乗 cc/sec リークレートでは、1年から3年に相当するといわれている 60°C 、 90% の湿度

下の20日間放置で、水分が増加してしまい、十分な評価方法ではない。

【0037】しかし、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、金属板12a側より金属薄板11aに $6\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め、気泡の発生のない金属薄板に $50\mu\text{m}$ のマレイン酸変性ポリエチレン樹脂層を形成すると、リークレートは 10 のマイナス 8 乗 cc/sec になり、水分の増加もほとんどなくなる。このように、樹脂層は金属薄板のピンホールや溶接または接着の欠陥を補うことができ、簡便な評価方法で電池の信頼性が保てる。

【0038】

【実施例】はじめに、安全方法の評価方法について示す。

【実施例1】電池蓋7に開いた面積 11.15mm^2 の貫通孔3を、 $10\mu\text{m}$ のニッケル箔である金属薄板11aと面積 11.15mm^2 の貫通孔の開いた $150\mu\text{m}$ のステンレス製の金属板12aをレーザで電池内側になる方向からシーム溶接することで閉塞した。溶接箇所は、図3の溶接箇所14の位置を溶接した。

【0039】樹脂層を図6に示す方法で形成した。テープ状 $50\mu\text{m}$ のマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15に 200°C のヒーター上で加熱した電池蓋7の電池内側に成る方を矢印の方向から押し当たす。瞬間にマレイン酸変性ポリエチレン樹脂14の融着とテープからの切断が行えた。電池蓋7を再び 200°C のヒーター上で加熱し、融着を強固なものとした。

【0040】電池蓋7に設けた金属薄板11aおよびマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15と溶接の気密性を調べるため、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、電池の外側となる方向より金属薄板11aに $6\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけるテストを行つた。

【0041】金属薄板11aにピンホールがあつたり、溶接に欠陥があるものは金属薄板11aとマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の間の気泡が成長して大きくなる。ピンホールや溶接に欠陥の大きなものはマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の膜が破裂する。

【0042】このテストにより気泡の成長のなかった電池蓋7を100個選別し、電極や電解液の入っていないステンレス製外装缶1(サイズは幅 $30\times$ 厚さ $6\times$ 高さ 50mm)をレーザによりシーム溶接した。さらに、電解液注入孔8aは、 $150\mu\text{m}$ のステンレス製の電解液注入孔蓋8をレーザでシーム溶接し密閉した。これらの密閉した電池缶を $5\text{kg}/\text{cm}^2$ のヘリウムを充填した容器に16時間放置した。金属薄板にピンホールや溶接または接着の欠陥があるとそこから電池内部にヘリウムが侵入する。その電池缶についてヘリウムディテクターを用いたリークテストを行い気密性の目安となるリークレートが測定した。

【0043】その結果、リークレートはすべて 10 のマ

イナス8乗c c / s e c台になり電池特性を損なわない気密性を保持できることがわかった。すなわち、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、電池の外側となる方向より金属薄板11aに6kg/cm²の圧力をかけるテストで、金属薄板11aとマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の間の気泡を成長させない程度の小さな欠陥（発明の実施の形態でしめした10のマイナス6、7乗c c / s e cリークレートの欠陥）はマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の膜でカバーできる。

【0044】従来、復元性のない安全機構は、破断においては実際に破断させてみなければ、気密においては大がかりなリークテストを行ったりしなければ、評価できなかつた。この方法によると、工業的にも簡便な方法で評価ができる。以下、本発明の安全機構を適用し作製した二次電池について説明する。

【0045】「実施例2」

（1）安全機構の作製

a. 10μmのニッケル箔を用いた安全機構

電池蓋7に開いた面積11.15mm²の貫通孔3は、予め電池組立前に図1に示したように、10μmのニッケル箔である金属薄板11aと面積11.15mm²の貫通孔の開いた150μmのステンレス製の金属板12aをレーザでシーム溶接することで電池内側より閉塞した。溶接箇所は、図3の溶接箇所14の位置を溶接した。

【0046】このうち半数のものについて、樹脂層を図6に示す方法で形成した。テープ状50μmのマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15に200℃のヒーター上で加熱した電池蓋7の電池内側になる方を矢印の方向から押し当てた。瞬間にマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の融着とテープからの切断が行えた。電池蓋7を再び200℃のヒーター上で加熱し、融着を強固なものとした。

【0047】電池蓋7に設けた金属薄板11aおよびマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15と溶接の気密性を調べるため、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、電池の外側となる方向より金属薄板11aに6kg/cm²の圧力をかけるテストを行つた。

【0048】金属薄板11aにピンホールがあつたり、溶接に欠陥があるものは金属薄板11aとマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の間の気泡が成長して大きくなる。ピンホールや溶接に欠陥の大きなものはマレイン酸変性ポリエチレン樹脂14の膜が破裂する。このテストにより気泡の成長のなかつた電池蓋7を100個選別した。

【0049】樹脂層を形成しなかつたものについては、電池蓋7に設けた金属薄板11aと溶接の気密性を調べるため、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、金属板12a側より金属薄板11aに圧

力をかけた。圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め、気泡の発生の有無を調べるテストを行つた。このテストにより水中で気泡の発生のなかつた電池蓋7を100個選別した。

b. エッティングにより薄肉部を設けた金属薄板を用いた安全機構

電池蓋7は面積20mm²の貫通孔3の開いたものを用いた。電池蓋7に開いた面積20mm²の貫通孔3は、厚さ50μm、面積35mm²で中央に幅300μm、

10 残厚15μmのX印のパターンをエッティングを施し薄肉部を設けたステンレス製（SUS304TH）の金属薄板を電池の内側となる方向からレーザでシーム溶接することで閉塞した。

【0050】このうち半数のものについて、樹脂層を図6に示す方法で形成した。テープ状50μmのマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15に200℃のヒーター上で加熱した電池蓋7の電池内側になる方を矢印の方向から押し当てた。瞬間にマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の融着とテープからの切断が行えた。電池蓋7を再び200℃のヒーター上で加熱し、融着を強固なものとした。

【0051】電池蓋7に設けたX印のパターンをエッティングを施し薄肉部を設けたステンレス製（SUS304TH）の金属薄板およびマレイン酸変性ポリエチレン樹脂14と溶接の気密性を調べるため、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、電池の外側となる方向よりX印のパターンをエッティングを施し薄肉部を設けたステンレス製（SUS304TH）の金属薄板に6kg/cm²の圧力をかけるテストを行つた。

30 【0052】X印のパターンをエッティングを施し薄肉部を設けたステンレス製（SUS304TH）の金属薄板にピンホールがあつたり、溶接に欠陥があるものは金属薄板とマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の間の気泡が成長して大きくなる。ピンホールや溶接に欠陥の大きなものはマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の膜が破裂する。このテストにより気泡の成長のなかつた電池蓋7を100個選別した。

【0053】樹脂層を形成しなかつたものについては、電池蓋7に設けたX印のパターンをエッティングを施し薄40肉部を設けたステンレス製（SUS304TH）の金属薄板と溶接の気密性を調べるため、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、電池の内側となる方向よりX印のパターンをエッティングを施し薄肉部を設けたステンレス製（SUS304TH）の金属薄板に圧力をかけた。圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め、気泡の発生の有無を調べるテストを行つた。このテストにより水中で気泡の発生のなかつた電池蓋7を100個選別した。

c. 熱圧着法で作製した金属薄板を用いた安全機構

50 10μmのニッケル箔でと面積11.15mm²の貫通

孔の開いた $150\mu\text{m}$ のステンレス製の金属板を真空中で熱圧着した金属薄板を用いた。

【0054】電池蓋7に開いた面積 11.15mm^2 の貫通孔3は、熱圧着法で作製した金属薄板を電池の内側となる方向からレーザでシーム溶接することで閉塞した。このうち半数のものについて、樹脂層を図6に示す方法で形成した。テープ状 $50\mu\text{m}$ のマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15に 200°C のヒーター上で加熱した電池蓋7の電池内側になる方を矢印の方向から押し当たした。瞬間にマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の融着とテープからの切断が行えた。電池蓋7を再び 200°C のヒーター上で加熱し、融着を強固なものとした。

【0055】電池蓋7に設けた熱圧着法で作製した金属薄板およびマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15と溶接の気密性を調べるために、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、電池の外側となる方向より熱圧着法で作製した金属薄板に 6kg/cm^2 の圧力をかけるテストを行った。

【0056】熱圧着法で作製した金属薄板にピンホールがあつたり、溶接に欠陥があるものは金属薄板とマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の間の気泡が成長して大きくなる。ピンホールや溶接に欠陥の大きなものはマレイン酸変性ポリエチレン樹脂15の膜が破裂する。このテストにより気泡の成長のなかつた電池蓋7を100個選別した。

【0057】樹脂層を形成しなかつたものについては、電池蓋7に設けた熱圧着法で作製した金属薄板と溶接の気密性を調べるために、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、電池の内側となる方向より熱圧着法で作製した金属薄板に圧力をかけた。圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め、気泡の発生の有無を調べるテストを行った。このテストにより水中で気泡の発生のなかつた電池蓋7を100個選別した。

【0058】(2) 電池の組立

正極活物質として LiCoO_2 で示されるリチウムとコバルトの複合酸化物85重量部と、導電剤のグラファイト8重量部を乳鉢で粉碎・混合したものを、接着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)7重量部をN-メチル-2ピロリドン(NMP)51.3重量部に溶解した溶液に混合分散し、正極合剤スラリーを調整した。集電体として厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔を用いた。次に先に調整した正極スラリーを導電層を設けた集電体の両面に、乾燥・圧延後の片面の合剤厚さが $60\mu\text{m}$ になるように塗布・乾燥し、ロールプレスを用いて圧延して正極シート*

布・乾燥し、ロールプレスを用いて圧延して正極シート*

*を作製した。こうして作製した正極シートを、 $27.5\text{mm} \times 39\text{mm}$ のサイズに裁断して正極板とした。

【0059】同様にして負極を作製した。負極活物質として市販の一酸化ケイ素(SiO)45重量部と、導電剤のグラファイト40重量部を乳鉢で粉碎・混合したものを、接着剤の架橋型アクリル酸樹脂15重量部を水300重量部に溶解した溶液に混合分散し、負極合剤スラリーを調整した。集電体として厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔を用いた。先に調整した負極スラリーを導電層を設けた集電体の両面に、乾燥・圧延後の片面の合剤厚さが $27\mu\text{m}$ になるように塗布し、乾燥後ロールプレスを用いて圧延を行った。こうして作製した負極シートを、 $27.5 \times 39\text{mm}$ のサイズに裁断して負極板とした。

【0060】電極体2は、正極板17枚と負極板18枚を、リチウムイオン透過性の多孔質フィルムであるポリエチレン製のセパレーターを介在して交互に重ね合わせた(最外側は合剤を片面のみに塗布した負極)もので、ステンレス製の電池容器である外装缶1に挿入した。外装缶1の材質は、 0.3mm 厚のステンレス製で負極端子を兼ねている。

【0061】電極体2の負極側の金属リード板4は、 1mm 厚のステンレス製電池蓋7に溶接した。また、電極体2の正極側の金属リード板5は、電池蓋7の中央に設けられた正極端子6に溶接した。次に、電池蓋7と外装缶1をレーザによりシーム溶接した。

【0062】電解液は、電池蓋7に設けられた電解液注入孔8aより注入し、その後、 $150\mu\text{m}$ のステンレス製の電解液注入孔蓋8をレーザでシーム溶接し密閉した。電解液の水分は測定の結果 5ppm であった。組立直後の電池を10個分解し水分を測定したところ、平均で 37ppm であった。これは、組み込んだ電極等の水分が電解液に溶け込んだものと考えられる。サイズは幅 $30 \times$ 厚さ $6 \times$ 高さ 50mm の大きさとした。

【0063】(3) 電池の水分測定

樹脂層を形成しなかつたものの中から選別した100個、樹脂層を形成したものの中から選別した100個の安全機構の電池をもつ電池について、常温で1年から3年に相当するといわれている 60°C 、90%の湿度下に20日間放置し、電解液中の水分量を測定した。電解液中の水分量が 40ppm 以上に増加した電池の個数について、表3にa、b、cの各安全機構別に示した。

【0064】

【表3】

電池100個中で 40ppm 以上に水分の増加した電池の個数

	樹脂層のないもの	樹脂層がありテストによる気泡成長の無かつたもの	
a	4		0
b		11	0
c	6		0

結果より、安全機構にマレイン酸変性ポリエチレン樹脂※※の樹脂層を形成することにより電池の気密が改善され、

簡便な評価方法で良品を選別できることがわかった。

【0065】「実施例3」樹脂層をエチレン-4フッ化エチレン共重合樹脂（以下ETFE）として実施例2同様の試験を行った。実施例2との相違点は樹脂層形成のための以下に示す温度条件だけである。テープ状50μmのETFEに300℃のヒーター上で加熱した電池蓋7の電池内側になる方を矢印の方向から押し当てた。瞬*

電池100個中で40ppm以上に水分の増加した電池の個数

	樹脂層のないもの	樹脂層がありテストによる気泡成長の無かったもの
a	7	0
b	11	0
c	10	0

結果より、安全機構にETFEの樹脂層を形成することにより電池の気密が改善され、簡便な評価方法で良品を選別できることがわかった。本実施例では、ETFEについて記したが、4フッ化エチレン-パフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂、4フッ化エチレン-6フッ化ブロピレン共重合樹脂、3フッ化塩化エチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂を用いた場合でも同様の効果が確認できた。

【0067】「実施例4」

(1) 電池の作製

樹脂層が、樹脂を溶解した液体または、接着剤を塗布することにより形成された本発明の安全機構について説明する。樹脂としては、天然樹脂、合成樹脂、高分子化合物等がある。

【0068】正極活性物質としてLiCoO₂で示されるリチウムとコバルトの複合酸化物85重量部と、導電剤のグラファイト8重量部を乳鉢で粉碎・混合したものを、接着剤のポリフッ化ビニリデン（PVDF）7重量部をN-メチル-2ピロリドン（NMP）51.3重量部に溶解した溶液に混合分散し、正極合剤スラリーを調整した。集電体として厚さ20μmのアルミ箔を用いた。次に先に調整した正極スラリーを導電層を設けた集電体の両面に、乾燥・圧延後の片面の合剤厚さが60μmになるように塗布・乾燥し、ロールプレスを用いて圧延して正極シートを作製した。こうして作製した正極シートを、27.5mm×39mmのサイズに裁断して正極板とした。

【0069】同様にして負極を作製した。負極活性物質として市販の一酸化ケイ素（SiO）45重量部と、導電剤のグラファイト40重量部を乳鉢で粉碎・混合したものを、接着剤の架橋型アクリル酸樹脂15重量部を水300重量部に溶解した溶液に混合分散し、負極合剤スラリーを調整した。集電体として厚さ10μmの銅箔を用いた。先に調整した負極スラリーを導電層を設けた集電体の両面に、乾燥・圧延後の片面の合剤厚さが27μmになるように塗布し、乾燥後ロールプレスを用いて圧延を行った。こうして作製した負極シートを、27.5×39mmのサイズに裁断して負極板とした。

* 間的にETFEの融着とテープからの切断が行えた。電池蓋7を再び300℃のヒーター上で加熱し、融着を強固なものとした。結果を表4に示した。表4のa、b、cの各安全機構は樹脂層以外は実施例2と同じである。

【0066】

【表4】

※【0070】電極体2は、正極板17枚と負極板18枚を、リチウムイオン透過性の多孔質フィルムであるポリエチレン製のセパレーターを介在して交互に重ね合わせた（最外側は合剤を片面のみに塗布した負極）もので、ステンレス製の電池容器である外装缶1に挿入した。外装缶1の材質は、0.3mm厚のステンレス製で負極端子を兼ねている。

20 【0071】電極体2の負極側の金属リード板4は、1mm厚のステンレス製電池蓋7に溶接した。また、電極体2の正極側の金属リード板5は、電池蓋7の中央に設けられた正極端子6に溶接した。次に、電池蓋7と外装缶1をレーザによりシーム溶接した。

【0072】電解液は、電池蓋7に設けられた電解液注入孔8aより注入し、その後、150μmのステンレス製の電解液注入孔蓋8をレーザでシーム溶接し密閉した。電解液の水分は測定の結果5ppmであった。サイズは幅30×厚さ6×高さ50mmの大きさとした。

30 【0073】電池蓋7に開いた面積11.15mm²の貫通孔3は、予め電池組立前に図1に示したように、10μmのニッケル箔である金属薄板11aと面積11.15mm²の貫通孔の開いた150μmのステンレス製の金属板12aをレーザでシーム溶接することで電池内側より閉塞した。溶接箇所は、図3の溶接箇所14の位置を溶接した。

【0074】電池蓋7に設けた金属薄板11aと溶接の気密性を調べるために、パッキンとなるバイトン製のゴム板を介し窒素ガスを導入し、金属板12a側より金属薄板11aに圧力をかけた。圧力をかけた状態で水中に電池蓋7を沈め、気泡の発生の有無を調べるテストを行った。このテストにより水中で気泡の発生のなかった電池蓋7を100個選別し、電池組立に用いた。

【0075】(2) 樹脂層の形成

a. アスファルトピッチを溶解した液体

アスファルトピッチ6部をトルエン10部で混合溶解した液体を作製した。この液体10μLを貫通孔3に注入し、溶媒を蒸発させることにより樹脂層を形成した。

b. マレイン酸変性ポリエチレン樹脂を溶解した液体

マレイン酸変性ポリエチレン樹脂1部をノルマルヘキサ

ン10部に加え、加熱溶解した液体を作製した。この液体10μLを貫通孔3に注入し、溶媒を蒸発させることにより樹脂層を形成した。

【0076】c. エポキシ系接着剤

エポキシ系接着剤10μLを貫通孔3に注入し、樹脂層を形成した。

d. シリコンゴムを溶解した液体

シリコンゴム4部をトルエン10部で混合溶解した液体を作製した。この液体10μLを貫通孔3に注入し、溶媒を蒸発させることにより樹脂層を形成した。

【0077】(3) 電池の水分測定

作製した電池を1年から3年に相当するといわれている60℃、90%の湿度下に20日間放置し、電解液中の水分量を測定した結果ほとんど水分の増加はなかった。本実施例では負極活物質として一酸化ケイ素系(Li_{1-x}SiO_x, 0 ≤ x, 0 ≤ zとなるシリコン含有酸化物)のものを用いたが、炭素系、リチウムメタル、その他の化合物等の負極活物質を用いた場合でも同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0078】今後は、活物質の改良により角形密閉電池の高容量化がますます進むと考えられる。負極活物質であれば、メソフェーズピッチカーボン、コードス系カーボン等の炭素質材料系、遷移金属酸化物系、カルコゲン化合物系および本実施例で示したシリコン含有酸化物系の活物質等である。

【0079】特に、本発明の実施例で示したLi_{1-x}SiO_xや、Li_{1-x}SiO_xの高容量化、初期ロス(初回の放電容量と2回目以降の容量の差)改善のためにチタンや錫を添加したLi_{1-x}Si_xTi_yO_z、Li_{1-x}Si_xTi_yO_z等のシリコン含有酸化物は高容量化が期待できるものである。電池の高容量化にともない、電池のエネルギー密度が高まり、さらなる安全性、信頼性、工業的には経済性が要求されることになる。

【0080】本発明の安全機構は、低圧で確実に作動する信頼性の高いものであるため特にエネルギー密度が高い密閉電池において有効である。しかも本発明の安全機構はコスト的にも優れておりその工業的価値は高い。本実施例では幅30×厚さ6×高さ50mmのサイズの電池についてのみ記述したが、他のサイズの電池においては、膨らみの上限を使用する機器の設計値からきめ、そこまでの膨らみで安全機構が作動するような、外装缶の*

* 厚さと破断圧(請求項に掲載した金属薄板の厚さと面積の式を参考)を決定すれば良い。破断の衝撃および機器への損傷を考えると、破断圧は20kg/cm²以下、膨らみは片側2mm以下が望ましい。尚、実施例では角形密閉電池の場合のみを示したが、本発明は角形電池に限定されず、上述の発明の主旨に従い、円筒形、楕円形、多角形等その他の形状の密閉電池にも同様に適用できる。

【0081】

10 【発明の効果】以上詳述したように、本発明による安全機構は、高信頼性でコスト的にも優れた工業的に価値の高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の安全機構を有する角形密閉電池の断面図。

【図2】電池ケースの内部圧力に対する膨らみを示す図である。

【図3】本発明のレーザ溶接箇所を示す図である。

【図4】本発明の金属薄板の供給および切断方法を示す20 図である。

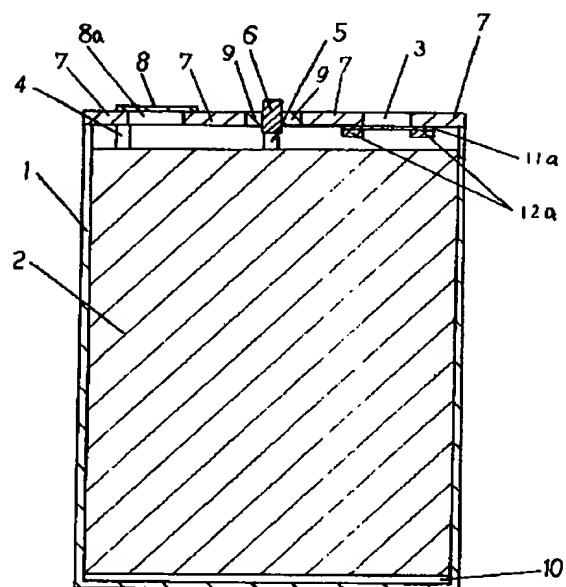
【図5】本発明の金属薄板の供給および切断方法を示す図である。

【図6】本発明の樹脂層の供給および切断方法を示す図である。

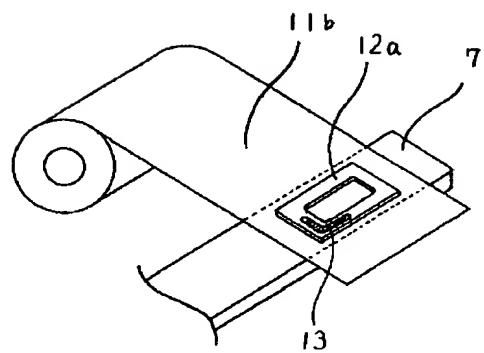
【符号の説明】

1	外装缶
2	電極体
3	貫通孔
4	金属リード板
30 5	金属リード板
6	正極端子
7	電池蓋
8	電解液注入孔蓋
8 a	電解液注入孔
9	ガラス製絶縁材
10	絶縁材
11	金属薄板
12	金属板
13	溶接箇所
40 14	溶接箇所
15	樹脂層

【図1】

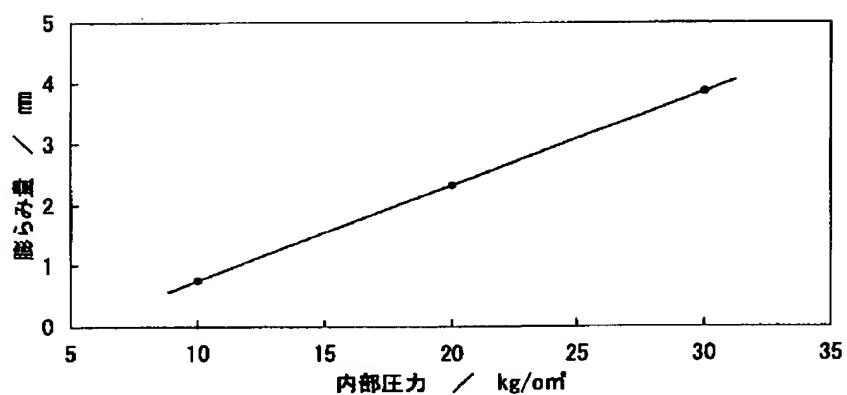


【図4】

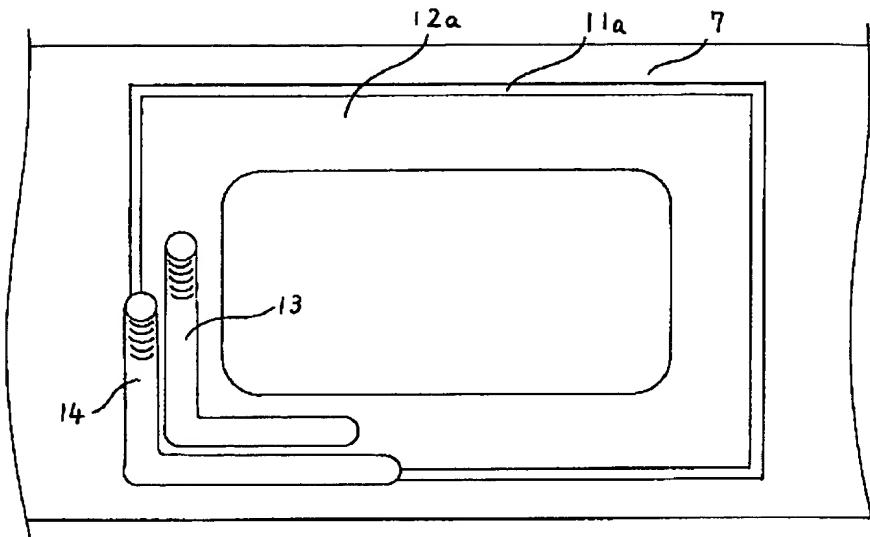


【図2】

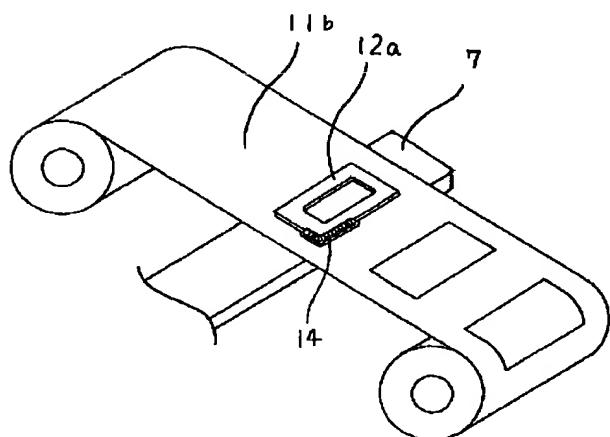
電池ケースの内部圧力に対する膨らみ量



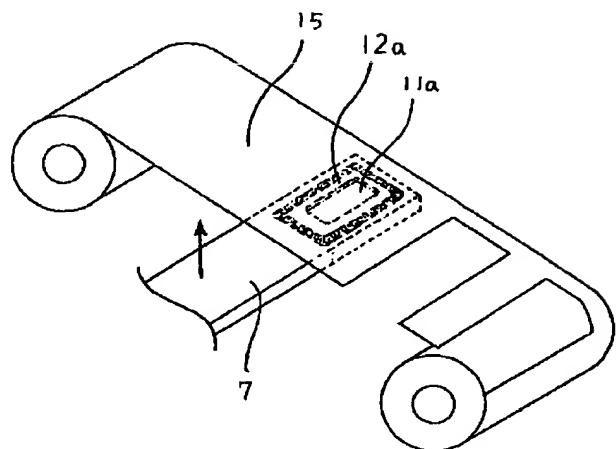
【図3】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 千田 宏

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 七
イコー電子工業株式会社内

(72)発明者 小野寺 英晴

千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 七
イコー電子工業株式会社内